

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-069732

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/58
C04B 35/48
C04B 35/50
C04B 35/565
C04B 35/584
C04B 35/581

(21)Application number : 05-215863

(22)Date of filing : 31.08.1993

(71)Applicant : OMORI MAMORU

(72)Inventor : OMORI MAMORU
OKUBO AKIRA
HIRAI TOSHIO

(54) HIGH-TENACITY CERAMIC AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-tenacity ceramic by mixing a nonoxide ceramic such as SiC, zirconia or the like and a sintering auxiliary in a prescribed proportion.

CONSTITUTION: One or more nonoxide ceramics (A) are obtained from SiC, Si₃N₄, AlN, ZrSi₂, VSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂ and MoSi₂. Then, one or more compounds (B) are obtained from zirconia and rare earth oxides. Further, 3 to 79wt.% of Ln₄Al₂O₉ (Ln is one or more selected from Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, and Lu) (C) is mixed with 20 to 96wt.% of the component A and 1 to 40wt.% of the component B to prepare a mixed powder (D). The mixture (D) is heated at 1,300 to 1,900° C in a nonoxidative atmosphere for 0.1 to 2,000 minutes to produce high-tenacity ceramics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-69732

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/58	1 0 6 Z		
	35/48			
	35/50			
			C 0 4 B 35/ 48	C
			35/ 56	1 0 1 F
			審査請求 未請求 請求項の数 2	OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-215863
(22) 出願日	平成5年(1993)8月31日

(71) 出願人	000206048
	大森 守
	宮城県仙台市泉区高森1-1-42
(72) 発明者	大森 守
	宮城県仙台市泉区高森1-1-42
(72) 発明者	大久保 昭
	宮城県仙台市太白区緑ヶ丘2-20-8
(72) 発明者	平井 敏雄
	宮城県仙台市泉区高森3-4-91
(74) 代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高靱性セラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 焼結助剤として $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の強弾性相転移を利用することで、緻密で強度の大きい、室温でもまた高温においても靱性の大きい非酸化物セラミックスを得ること。

【構成】 SiC , Si_3N_4 , AlN 等の非酸化物系セラミックスと、ジルコニアおよび希土類酸化物のうちから選ばれるいずれか1種または2種以上の粉体1~40wt%と、そして、 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の粉体3~79wt%を混合してなるもの。このセラミックスは、非酸化性雰囲気中において、1300~1900℃の温度で0.1~2000分間焼成することによって得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiC , Si_3N_4 , AlN , ZrSi_2 , VS_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , CrSi_2 および MoSi_2 の中から選ばれるいずれか1種または2種以上の非酸化物系セラミックスを20～96wt%

ジルコニアおよび希土類酸化物のうちから選ばれたいずれか1種または2種以上を1～40wt%、および、

$\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (ただし、Lnは Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb および Lu のうちから選ばれたいずれか1種または2種以上) を3～79wt%、からなる高靱性セラミックス。

【請求項2】 SiC , Si_3N_4 , AlN , ZrSi_2 , VS_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , CrSi_2 および MoSi_2 の中から選ばれたいずれか1種または2種以上の非酸化物系セラミックス：20～96wt%

ジルコニアおよび希土類酸化物のうちのいずれか1種または2種以上の粉体：1～40wt%、および

$\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (ただし、Lnは Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb および Lu のうちから選ばれたいずれか1種または2種以上) の粉体：3～79wt%を混合し、

その混合粉体を、非酸化性雰囲気中で1300～1900℃の温度に加熱して0.1～2000分間保持して焼成することを特徴とする高靱性セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高靱性セラミックスとその製造方法に関する。一般に、セラミックス材料は、金属材料やプラスチック材料にはない優れた特性を有することから、近年、その重要性が再認識されつつある。特に、酸化性雰囲気中において1000℃以上の温度に加熱されたものであっても使用が可能であることから、現在では、高効率ガスタービンエンジン用材料その他の高温用材料として不可欠のものとなっている。ところで、このセラミックスの最大の欠点は靱性が低いことであり、これを改善していくことがセラミックス材料発展の鍵となっている。本発明は、高温用材料として優れた特性を有する非酸化物セラミックスを、新しい機構で強化した高靱性セラミックスと、その製造方法を提案する。

【0002】

【従来の技術】非酸化物系セラミックスを緻密な焼結体とするためには、従来、酸化物系の焼結助剤、例えば、 Al_2O_3 , Y_2O_3 などを添加することが普通である。それは、これらの焼結助剤の添加により、非酸化物系セラミックスの靱性をある程度、改善することができるからである。しかし、この従来の焼結助剤の添加だけでは、とくに靱性の改善に対してはなお不十分であった。

【0003】セラミックスの中で最も靱性に優れているものは、マルテンサイト変態するジルコニアであることがよく知られている。このジルコニアの強化機構は、応力誘起変態機構によるものとされている。このことか

2

ら、非酸化物系セラミックスの靱性値を高くするためには、まず、ジルコニアの添加が有効であると考えられる。しかしながら、このジルコニアは非酸化物系セラミックスとは焼結し合わないため、このジルコニアを強化添加剤として使うことはできない。このことに加えて、ジルコニアは、700℃以上の温度域では靱性が著しく小さくなる傾向があるため、高温用材料の強化添加物としてはむしろ適当とはいえないものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、非酸化物系セラミックスは、焼結助剤を添加することにより、緻密化の促進を通じて強度の向上を達成し、同時にまた、単相状態のものよりも靱性の向上を図ることができる。しかし、現在までに使用されている既知の添加剤については、ジルコニアのような強化機構が存在しないため、目立った靱性の向上は期待することはできない。

【0005】本発明の目的は、上述した従来技術が抱えている問題を克服できる技術の確立にあり、とくに非酸化物系セラミックスの焼結助剤としての通常の作用を具えるのみならず、強化機構をも併せもつ新規な焼結助剤を採用することにより、高靱性セラミックスとそれの有利な製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上掲の目的を達成するべく鋭意研究した結果、発明者らは、強弾性相転移する $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (ただし、Lnは、Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb および Lu の中から選ばれたいずれか1種または2種以上からなるもの) 化合物が、非酸化物系セラミックスである SiC , Si_3N_4 , AlN , ZrSi_2 , VS_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , CrSi_2 および MoSi_2 などの焼成に対して、極めて有効に作用することを突き止めて本発明を完成した。ただし、この化合物 ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) は、上記非酸化物系セラミックスと反応しやすいため、焼成温度と時間の制御が非常に難しいという問題がある。この問題に対して、発明者らは、さらに研究を進めた結果、非酸化物系セラミックスと反応しにくい化合物；即ち、ジルコニアおよび希土類酸化物 (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3) を合わせて添加することにより、解消することができることを知見した。

【0007】すなわち、本発明は、 SiC , Si_3N_4 , AlN , ZrSi_2 , VS_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , CrSi_2 および MoSi_2 のうちから選ばれたいずれか1種または2種以上の非酸化物系セラミックス：20～96wt% (好適には20～80wt%)、ジルコニアおよび希土類酸化物のうちのいずれか1種または2種の粉体：1～40wt%、および $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (ただし、Lnは Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb および Lu のうちから選ばれたいずれか1種または2種以上) の粉体：3～79wt% (好適には19～79wt%) を混合し、その混合粉体を、非酸化性雰囲気中で1300～1900℃の温度に加熱

して 0.1~2000分間保持して焼成することを特徴とする高靱性セラミックスの製造方法と、この製造方法によって合成された高靱性セラミックス；即ち、 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZrSi_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 CrSi_2 および MoSi_2 の中から選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上の非酸化物系セラミックスを 20~96wt%（好適には 20~80wt%）、ジルコニアおよび希土類酸化物のうちから選ばれたいずれか 1 種または 2 種以上を 1~40wt%、および、 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ （ただし、 Ln は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb および Lu のうちから選ばれたいずれか 1 種または 2 種以上）を 3~79wt%（好適には 19~79wt%）、からなる高靱性セラミックス、である。

【0008】

【作用】この発明において、非酸化物系セラミックスの焼結助剤として注目した $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ は、1000℃以上で強弾性相転移し、そこで急激な体積変化を示す強弾性化合物である。この化合物の相転移の温度は、この化合物中に含有される希土類酸化物によって異なるが、例えば $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の場合は約 1400℃、 $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の場合は約 1150℃で相転移し、この相転移温度以下において複数のドメインを生成する。一方、生成したそのドメインは、応力によって遷移する作用を持っているため、応力のエネルギーを吸収することができる特徴がある。従って、該強弾性化合物を含む焼結体は、この焼結体中のクラック進展エネルギーがこのドメイン遷移によって吸収され、その進展を阻止する作用が強くなり、その結果として焼結体の靱性が大きくなるのである。

【0009】このような強弾性化合物を使ったセラミックス材料の靱性は、強弾性相転移温度以下で大きくなるので、例えば $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ を用いたものでは 1400℃以下の温度範囲で靱性が大きくなる。それ故に、室温から高温まで破壊されにくくなり、信頼性の大きい材料として使うことが可能である。

【0010】本発明者らの実験によると、非酸化物系セラミックスに、ジルコニア、希土類酸化物および $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ を複合添加して焼結体を合成したところ、得られた焼結体の靱性は約 1.5 倍以上も向上することを確かめた。そして、この靱性向上が、 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 焼結助剤の強弾性相転移作用によるものであることを解明した。

【0011】本発明にかかるセラミックスは、 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZrSi_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 CrSi_2 および MoSi_2 のうちから選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上の非酸化物系セラミックスを 20~96wt% 含有するものである。この非酸化物系セラミックスを 20wt% 以上含有させる理由は、20wt% 未満では非酸化物としての特性が失われるからであり、一方、96wt% 以下に限定する理由は、これを超えて多量に含有させると靱性の低下を招くためである。なお、信頼性の高い、靱性の大きい材料とするためには、20~80wt% にするのがよい。

【0012】次に、焼結助剤として用いる $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ とし

て 10 種類の希土類元素（ Ln ： Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb および Lu ）に限定する理由は、これ以外の希土類元素では安定な $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ を作らないためである。そして、この $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の含有量 3wt% 以下に限定する理由は、3wt% 未満では靱性を大きくするのにほとんど効果がなく、一方 79wt% を超えて含有させると非酸化物としてのセラミックスの特性が減殺されてしまう。なお、好適には 20~79wt% とすると、高い信頼性のあるセラミックスが得られる。

【0013】次に、本発明において、 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ とともにジルコニアと希土類酸化物を添加するが、これらの量が 1% 未満では非酸化物系セラミックスと $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ とが反応するのを効果的に抑制できないし、一方、40% を超えて多量に含有させたとしても抑制効果が飽和に達するからである。

【0014】次に、本発明の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、

① まず、上述のような原料粉の配合割合で、非酸化物系セラミックスの SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZrSi_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 CrSi_2 および MoSi_2 のうちから選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上の粉体と、ジルコニアおよび希土類酸化物の中から選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上の粉体と、 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ のうちから選ばれるいずれか 1 種または 2 種以上の粉体とを混合し成形する。なお、この工程において、その後に無加圧焼結を行う場合には、成形が必要となるが、ホットプレス焼結法、HIP 焼結法、放電プラズマ焼結法ではこの成形工程は不要である。

【0015】② 次に、上記混合成形体は、焼成する。この焼成は調整雰囲気中において 1300~1900℃の温度で、0.1~2000分間の条件で行う。それは、この焼成の温度が 1300℃より低いと、緻密な焼結体が得られないし、1900℃を超えると $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ が溶融し、かつ非酸化物系セラミックスとの反応が激しくなるからである。上記の焼成時間は、焼結方法によっても異なる。例えば、焼結温度に数分で到達し、その焼結温度に保持する時間は 1 分以下でも十分な場合がある。しかし、焼結時間が 0.1 分よりも短いと、緻密な試料が得られない。一方、焼結時間を 2000 分以上に長くしても、一定以上の緻密化の向上は期待できないばかりでなく、コスト高となる。また、焼成の雰囲気は、非酸化物系セラミックスが酸化されない非酸化性雰囲気が好ましく、不活性ガス中あるいは真空中としなければならない。さらに焼結温度に到達する速度は、焼結方法によっても異なるが、放電プラズマ焼結機ならびにマイクロウェーブ焼結機を使う場合、数分と短い。

【0016】なお、この焼結工程において、無加圧焼結法を採用する場合、ホットゾーンに試料を送るという方法をとれば、1 分という短い時間で所定の温度に到達させることが可能である。また、非酸化物系セラミックス

と $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ との反応を避けるためには、昇温速度は短い方が好ましいときもある。

【0017】

【実施例】

実施例1

Si_3N_4 粉40gと、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 粉30gおよび CeO_2 粉60gとを、アルコールを用いボールミルで24時間混合した。混合後、加熱してアルコールを除去し、50mmφの黒鉛製の型に充填し、放電プラズマ焼結機を用い、真空中で1500℃まで5分で昇温し、その温度に1分間保持して、 Si_3N_4 焼結体を得た。この焼結体の曲げ強度は、1500MPaであり、室温での破壊靱性値は、 $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、1000℃では $11 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0018】実施例2

SiC 粉50gと、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 粉38gおよび CeO_2 粉11gおよび La_2O_3 粉1gとを、アルコールを用いてボールミルで24時間混合した。混合終了後アルコールを除去し、 $4 \times 20 \times 40 \text{ mm}^3$ に成形した。この生成形体をアルゴンガス中で1700℃まで5分で温度を上げ、その温度に5分間保持し、 SiC 焼結体を得た。この焼結体の曲げ強度は1200 MPaであり、室温での破壊靱性値は $9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ である。また、1000℃の曲げ強度は900 MPaであり、破壊靱性値は $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0019】実施例3

AlN 粉30gと、 ZrO_2 (3Y) 粉2gおよび $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 粉15gとを、メノー製乳鉢を用いて1時間混合した。この混合粉体を成形し、これをアルゴンガス中で1500℃まで2時間で昇温し、その温度に30分間保持して焼結体を得た。この焼結体の曲げ強度は900 MPaであり、室温での破壊靱性値は $9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。また、1000℃での破壊靱性値は $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0020】実施例4

SiC 粉70gと、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 粉20gおよび ZrO_2 (3Y) 粉10gを、アルコールを溶媒に用いてボールミルで24時間混合した。混合終了後アルコールを除去し、この混合粉体を黒鉛製の型に埋め、ホットプレス装置を用い、アルゴンガス中で1700℃まで30分間で昇温し、その温度に15分間保持して焼結体を得た。この焼結体の曲げ強度は1500MPaであり、室温での破壊靱性値は $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、1000℃における破壊靱性値は $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0021】実施例5

Si_3N_4 粉10gと、 $\text{Ho}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 粉35gおよび ZrO_2 (3Y)粉5gとを、エタノールを溶媒に用いてボールミルで24時間混合した。混合終了後エタノールを除去して生成形体を得た。この生成形体を、窒素ガス中で10℃/分の昇温速度で1650℃まで昇温し、この温度に400分間保持し、 Si_3N_4 焼結体を得た。この焼結体の曲げ強度は1400 MPaであり、室温での破壊靱性値は $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。また、1000℃の破壊靱性値は $9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0022】実施例6

SiC 粉20gと、 Si_3N_4 粉30gおよび $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 粉40gおよび CeO_2 粉10gとを、アルコールを溶媒に用いてボールミルで24時間混合した。混合終了後アルコールを除去して生成形体を得た。この生成形体を、窒素ガス中で1700℃に加熱したホットゾーンに2分間で送り込み、この温度に2分間保持して焼結体を得た。この焼結体の曲げ強度は1600 MPaであり、室温での破壊靱性値は $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、1000℃における破壊靱性値は $9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0023】以上の実施例ならびに比較例につき次表にまとめて表示する。

【表1】

7

8

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
配 合	Si ₃ N ₄ Y ₄ Al ₂ O ₉ CeO ₂	SiC Y ₄ Al ₂ O ₉ CeO ₂ La ₂ O ₃	AlN Yb ₄ Al ₂ O ₉ ZnO ₂ (3Y)	SiC Y ₄ Al ₂ O ₉ ZrO ₂ (3Y)	Si ₃ N ₄ Ho ₄ Al ₂ O ₉ ZrO ₂ (3Y)	SiC Si ₃ N ₄ Yb ₄ Al ₂ O ₉ CeO ₂	Si ₃ N ₄ MgO CeO ₂	SiC B C	AlN Y ₂ O ₃
雰囲気	真空	アルゴン	アルゴン	アルゴン	窒素	窒素	—	—	—
温度	1500℃	1700℃	1500℃	1700℃	1650℃	1700℃	—	—	—
昇温	5分	5分	2時間	30分	10分	2分	—	—	—
保持	1分	5分	30分	15分	400分	2分	—	—	—
曲げ強度	1500MPa	1200MPa	900MPa	1500MPa	1400MPa	1600MPa	900MPa	700MPa	400MPa
室温破壊強度	12MPa m ^{1/2}	9MPa m ^{1/2}	9MPa m ^{1/2}	10MPa m ^{1/2}	12MPa m ^{1/2}	12MPa m ^{1/2}	7MPa m ^{1/2}	3MPa m ^{1/2}	3MPa m ^{1/2}
1000℃破壊強度	11MPa m ^{1/2}	8MPa m ^{1/2}	7MPa m ^{1/2}	9MPa m ^{1/2}	9MPa m ^{1/2}	9MPa m ^{1/2}	—	—	—

【0024】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、Ln₄Al₂O₉の強弾性相転移を利用することで、緻密で強度の大きい、室温でもまた高温においても靱性の大きい非酸化物セラミックスを得ることができる。かくして本発明は、エンジン部品、ガスタービン翼、ガスタービン用部品、耐腐食装置部品、坩堝、ボールミル部品、絶縁材料、IC基板、核融合炉材料、原子炉用材料、ダイカス

40

ト用部品、燃焼管、発熱体、高空飛翔体用耐熱材、熱交換器、耐熱材料、電子回路用基体、シール材、継手およびバルブ用部品、熱遮蔽材料、人工骨および人工歯根等の生体材料、誘電材料、刃物やカッター刃、工具、スポーツ用品、ポンプ、ノズル、ローラー、ガイド、軸受、フェールルその他の広い分野で有効に用いられる高靱性セラミックスを有利に提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 0 4 B 35/565
35/584

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(6)

特開平7-69732

35/581

C 0 4 B	35/56	1 0 1	K
	35/58	1 0 2	D
		1 0 2	H
		1 0 4	B